

## 明 細 書

ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法

### 技 術 分 野

- 5    本発明は、新規なネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法に関する。

### 背 景 技 術

- 10    従来、ネガ型感光性樹脂組成物は、無公害、省資源、省エネルギー、高生産効率等の優れた特色を持つことから、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材、情報記録材料、レリーフ像作製材料等として広く使用されている。

- 15    ネガ型感光性樹脂組成物は、露光部と未露光部に生じる溶解度の違いを利用して各種用途に使用されている。従来、該組成物の露光に使用される可視光線の発光スペクトルの波長は、例えば、488nm、532nm等の波長が一般的に使用されている。しかし、従来の該樹脂組成物には、可視光線、特に480nm以上の波長の可視光線を、露光に使用する場合、感光性が十分でないという欠点があり、そのため、例えば、レジストパターン被膜の形成において、シャープなパターンが形成できなかった。

### 発 明 の 開 示

20    本発明の目的は、波長480nm以上の可視光線に対して十分な感光性を有する新規なネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性ドライフィルムを提供することにある。

- 25    本発明の他の目的は、上記樹脂組成物又はドライフィルムを用いたパターン形成方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

本発明は、以下のネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法を提供するものである。

1. (A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、

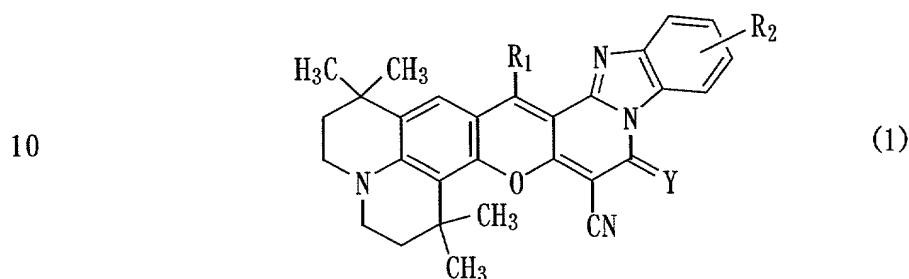
(B) 光酸発生剤及び

(C) 波長480 nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤

を含有するネガ型感光性樹脂組成物。

5 2. 光酸発生剤 (B) の使用割合が、上記樹脂 (A) 100 重量部に対して、約0.01～10重量部である上記項1に記載の組成物。

3. 光増感剤 (C) が、一般式 (1)



(式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシ基又はカルボン酸エステル基を、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン原子を、 $Y$ はNH又はOを、それぞれ示す。) で表されるベンゾピラン環縮合化合物である上記項1に記載の組成物。

15

4. 光増感剤 (C) の使用割合が、上記樹脂 (A) 及び光酸発生剤 (B) の合計量100重量部に対して、約0.1～10重量部である上記項1に記載の組成物。

20

5. (D) 有機酸エステル (a) 及び／又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に一般式 (2)



25 (式中、 $R_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。) で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物 (b) である光酸増殖剤を、更に含有する上記項1に記載の組成物。

6. 有機溶剤系樹脂組成物である上記項1に記載の組成物。

7. 水性樹脂組成物である上記項1に記載の組成物。

8. 支持フィルムの表面に、上記項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂層を形成してなるネガ型感光性ドライフィルム。

9. (1) 基材上に、上記項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

5 (2) 該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(3) 次いで、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

10. (1') 基材上に、上記項8に記載のネガ型感光性ドライフィルムを、  
10 該フィルムの感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ネガ型感光性樹脂被膜を形成し、必要に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する工程、

(2) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

15 (3') 次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれを剥離した後、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

本発明者は、前記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、波長480nm以上の可視光線に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を  
20 光増感剤として使用することにより、上記欠点が解消できることを見出した。上記本発明は、かかる新知見に基づいて、完成されたものである。

#### ネガ型感光性樹脂組成物

本発明ネガ型樹脂組成物は、(A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光  
25 硬化性樹脂、(B) 光酸発生剤及び(C) 波長480nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤を含有するものである。

本発明で使用する光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂(A)は、光照射により光酸発生剤(B)から発生した酸を触媒として、重合反応、エ

ーテル化反応、ピナコール転移、シラノール脱水反応、分子内脱水縮合反応、加水分解縮合反応等の反応により硬化樹脂となり、不溶化する化合物である。

光硬化性樹脂（A）としては、従来から公知のものであれば、特に制限なしに使用することができる。

- 5    該樹脂（A）としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環型エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、アルコキシアレン化合物、オキセタン化合物、ケテンアセタール化合物、ビスクロオルソエステル化合物、ラクトン化合物、芳香族ビニル化合物、複素環ビニル化合物、メラミン化合物、その他の芳香族化合物等を挙げることができる。これらの化合物は、酸により硬化するものであれば、低分子のものであっても、高分子のものであっても構わない。また、これらの化合物が有している感光基は、例えば、エポキシ基、ビニルエーテル基、アレン基、オキセタン基、アセタール基、オルソエステル基、ラクトン環、ビニル基、トリアジン環等である。
- 10

- 上記グリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール
- 15    A型ジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

- 脂環型エポキシ化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 28, 479, 1990に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、
- 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカル
- 20    ボキシレート、ジシクロペンタジエンジオキサイド、エポキシシクロヘキセンカルボン酸エチレングリコールジエステル、1, 3-ビス[2-{3(7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプチル)}エチル]-テトラメチルジシロキサン等を挙げることができる。

- ビニルエーテル化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 34, 2051, 1996に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、
- 25    ブチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）メチルエーテル、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）ブチルエーテル、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）オクチルエーテル、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）フェニルエーテル、トリメチロールプ

ロパンジ（1-プロペニル）エーテルアセテート、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）エーテルアクリレート、トリメチロールプロパンジ（1-プロペニル）N-ブチルカーボネート等を挙げることができる。

アルコキシアレン化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 33, 2493, 1995に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、ドデシルアレン（DA）、ジエチレングリコールジアレン（DEGA）、トリエチレングリコールジアレン（TEGA）、1-テトラヒドロフルフリルアレンエーテル（THFA）、N-ヘキシロキシ-1, 2-プロパジエン（HA）、1, 4-ジ-N-ブトキシ-1, 2-ブタジエン（DBB）、1, 4-ジエトキシ-1, 2-ブタジエン、N-ヘキシルプロパジルエーテル（HPE）等を挙げることができる。

オキセタン化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 33, 1807, 1995に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、3-エチル-3-フェノキシメチル-オキセタン、フェノキシメチルオキセタン、メトキシメチルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチル-オキセタン等を挙げることができる。

ケテンアセタール化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 34, 3091, 1996に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、2-プロピリデン-4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、2-プロピリデン-4-メチル-1, 3-ジオキサラン、3, 9-ジチリデン-2, 4, 8, 10-テトラオキサピロ[5. 5]ウンデカン等を挙げることができる。

ビシクロオルソエステル化合物としては、例えば、J. Polym. Sci. : Polym. Lett. Ed. 23, 359, 1985に記載されているものを使用できる。具体的には、例えば、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

ラクトン化合物としては、例えば、プロピオラクトン、ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -カプリロラクトン、 $\gamma$ -ラウリロラクトン、クマリン等を挙げることができる。

芳香族ビニル化合物としては、例えば、メトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等を挙

げることができる。

複素環ビニル化合物としては、例えば、ビニルカルバゾール等を挙げることができる。

メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメラミン等を挙げることができる。

その他の芳香族化合物としては、例えば、p-ビニルフェノールとp-ビニルベンジルアセテートとの共重合体、トリメチロールベンゼン、トリ（アセトキシカルボニルメチル）ベンゼン等を挙げることができる。

本発明ネガ型感光性樹脂組成物における光酸発生剤（B）は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、光硬化性樹脂（A）を硬化させるものである。かかる光酸発生剤としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩等のオニウム塩類；鉄-アレン錯体；シラノール-金属キレート錯体；トリアジン化合物；ジアジドナフトキノン化合物；スルホン酸エステル；スルホン酸イミドエステル；ハロゲン系化合物等を使用することができる。

これらの化合物の内、好ましいものは、オニウム塩類、スルホン酸イミドエステル等である。また、これら以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号公報に記載された光酸発生剤も使用することができる。

上記ヨードニウム塩としては、具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-ニトロフェニル）ヨードニウム、ビス（p-クロロフェニル）ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド又はホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等を挙げることができる。

スルホニウム塩としては、具体的には、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩等を挙げることができる。

ホスホニウム塩としては、具体的には、トリアリールホスホニウム塩等を挙げることができる。

スルホン酸エステルとしては、具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロ

ールトリメシレート、*o*-ニトロベンジルトシレート、2, 5-ジニトロベンジルトシレート、*N*-トシルフタル酸イミド、 $\alpha$ -シアノベンジリデントシルアミン、*p*-ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げる事ができる。

- 5 スルホン酸イミドエステルとしては、具体的には、イミドスルホネート等を挙げる事ができる。

シラノール-金属キレート錯体としては、具体的には、シラノールアルミニウム錯体等を挙げる事ができる。

- また、光酸発生剤の市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、
- 10 サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950（以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名）、イルガキュア261（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、SP-150、SP-170（以上、旭電化工業（株）製、商品名）、CG-24-61（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、DAICAT-11（ダイセル
- 15 化学工業社製、商品名）、CI-2734、CI-2758、CI-2855（以上、日本曹達社製、商品名）、PI-2074（ローヌプーラン社製、商品名、ペンタフルオロフェニルボレートトルイルクミルヨードニウム塩）、FFC509（3M社製、商品名）、BBI102、NAI-105（以上、みどり化学社製、商品名）等が挙げられる。

- 20 光酸発生剤（B）は、前記樹脂（A）と混合して使用しても、樹脂（A）に結合して使用しても良い。

前記樹脂（A）の樹脂骨格中に、光酸発生剤（B）が組み込まれた樹脂としては、例えば、露光により樹脂が酸基を発生し、これによりアルカリ現像が可能となるものが挙げられる。かかる樹脂としては、例えば、イオン形成基を有するア

- 25 クリル樹脂等にナフトキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）が挙げられる。この樹脂は、光照射によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を生成するものである。

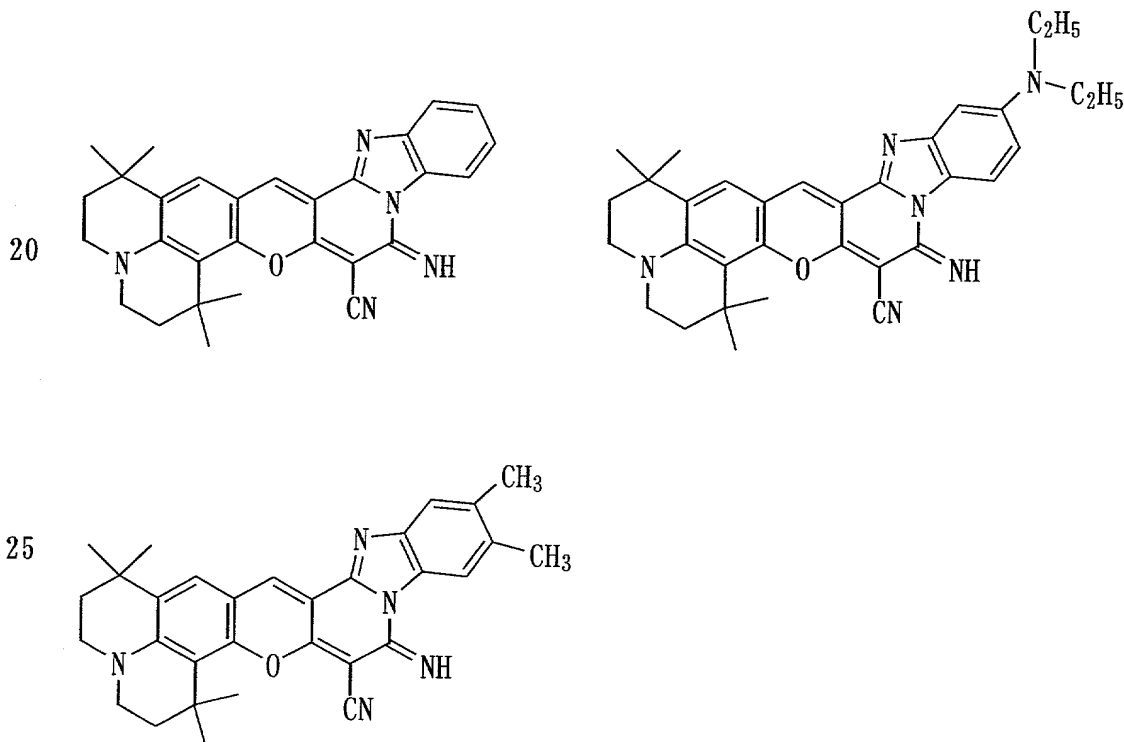
光酸発生剤（B）の使用割合は、硬化性樹脂（A）100重量部に対して、通

常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。該使用量が0.01重量部未満ではその効果がなく、10重量部を越えると硬化性が劣り又コスト的にも高価なものとなり、いずれも好ましくない。

本発明組成物で使用する光増感剤（C）は、波長480nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である。該化合物としては、前記一般式（1）で表されるベンゾピラン環縮合化合物が好ましい。

一般式（1）において、 $R_1$ 及び $R_2$ で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素等が挙げられる。 $R_1$ で示されるカルボン酸エステル基としては、エチルカルボキシル基、ブチルカルボキシル基、オクチルカルボキシル基、4-ブチルフェニルカルボキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシルカルボキシル基等が挙げられる。 $R_2$ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。 $R_2$ で示されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

上記一般式（1）のベンゾピラン環縮合化合物の具体例としては、例えば、下記化合物等が挙げられる。



また、本発明において、上記光増感剤（C）以外に、必要に応じてその他の光



増感色素を配合しても良い。その他の光増感色素としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ペーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の光増感色素が挙げられる。ボレート系光増感色素としては、例えば特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報、特開平7-225474号公報等に挙げられたものを使用することができる。

本発明組成物における光増感剤（C）の使用割合は、樹脂（A）及び光酸発生剤（B）100重量部に対して約0.1～10重量部、特に約0.3～5重量部の範囲であることが好ましい。

本発明組成物においては、必要に応じて、更に光酸増殖剤（D）を含有させることができる。

光酸増殖剤（D）としては、有機酸エステル（a）及び架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に一般式（2）



（式中、 $\text{R}_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。）で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物（b）が好ましい。一般式（2）において、 $\text{R}_5$ で示される脂肪族炭化水素基としては、鎖状又は環状（架橋炭素環状を含む）のアルキル基及びアルケニル基が包含される。脂肪族炭化水素基の炭素数は、通常、1～12、好ましくは1～8である。多環芳香族炭化水素基としては、ナフチル基、ビフェニル基、ナフチルメチル基等が包含される。また、複素環基は、単環又は多環構造のものであることができ、その複素環基には、従来公知の各種の複素環化合物から誘導されるものが包含される。これらの脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基及び複素環基は、ハロゲン、炭化水素オキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

上記アシル基の具体例としては、例えば、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、シンナモイル等が挙げられる。脂肪族炭化水素基及び多環芳香族炭化水素基の具

体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等のアルキル基；ビニル、プロペニル、アリル等のアルケニル基；シクロヘキシル、シクロオクチル、ビスシクロ炭化水素基、トリシクロ炭化水素基等のシクロアルキル基；ナフチル、ナフチルメチル、ビフェニル等のアリール基又はアリールアルキル

- 5 基；並びにこれら各基の置換体が挙げられる。前記複素環基の具体例としては、各種の複素環化合物、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール等の1つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール等の2つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、ピラン、ピロン、クマリン、
- 10 ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン等の1つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタルジン等の2つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物等から誘導された各種のものが挙げられる。

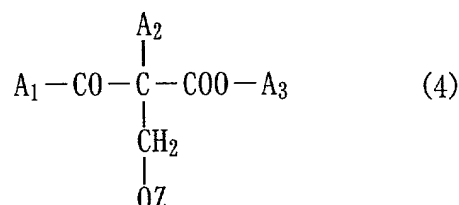
これらの光酸増殖剤（D）は、光酸発生剤（C）と組合せて用いることにより、

- 15 光照射により、光酸発生剤から酸が遊離し、この酸が酸増殖剤を分解して遊離酸を生成し、この生成した遊離酸が更に酸増殖剤を分解して遊離酸を生成する。このようにして、光照射により、酸増殖剤が連鎖的に分解し、多数の遊離酸分子を生成させるものである。

有機酸エステル（a）は、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、

- 20 光酸発生剤の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、該エステル（a）は、光酸発生剤から生じた酸によって分解し、再び酸（以下、一般式でZOHと記す。）を発生する。一反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、組成物の感光速度が飛躍的に向上する。この発生する酸（ZOH）の酸強度としては、酸解離定数
- 25 （ $pK_a$ ）が3以下であり、さらに2以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であれば、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。この酸であるZOHとしては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルホスホン酸等を挙げることができる。

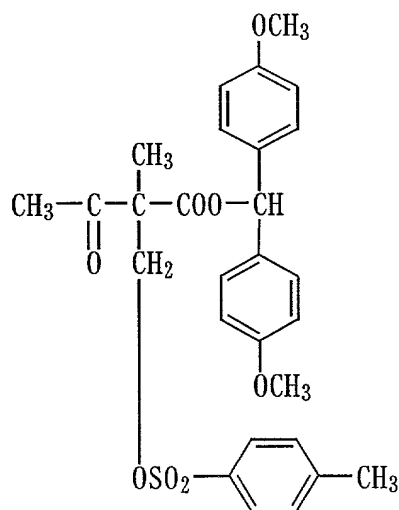
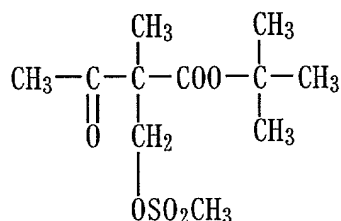
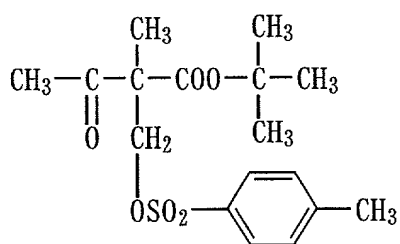
本発明における酸増殖剤（D）の第1の例としては、一般式（4）で表される有機酸エステル化合物を挙げることができる。



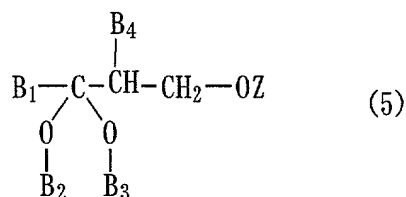
（式中、 $A_1$ は炭素原子数1～6のアルキル基又はアリール基を示し、 $A_2$ は炭素原子数1～6のアルキル基を示し、 $A_3$ はビス（p-アルコキシフェニル）メチル基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示す。）。

一般式（4）において、 $A_1$ 及び $A_2$ はで示される炭素原子数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。 $A_1$ で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。

一般式（4）の化合物に酸が作用すると、エステル基が分解してカルボン酸となり、さらに脱カルボン酸を起こすことによって酸（ZOH）が脱離するものである。該化合物の具体例を以下に示す。



第2の例としては、一般式（5）で表されるアセタール又はケタール基を有する有機酸エステルを挙げることができる。

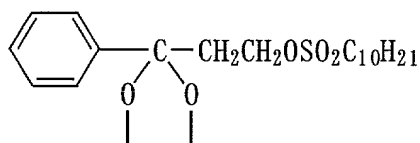
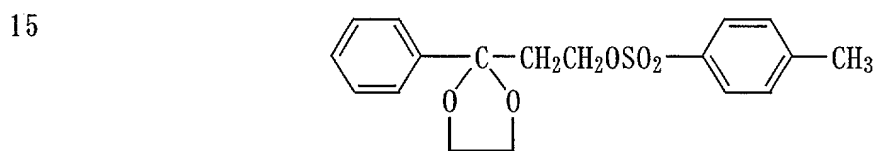


- 5 (式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、B<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、B<sub>2</sub>及びB<sub>3</sub>はメチル基、エチル基又はB<sub>2</sub>とB<sub>3</sub>が結合してエチレン若しくはプロピレン基を示し、B<sub>4</sub>は水素原子又はメチル基を示す。)

一般式(5)において、B<sub>1</sub>で示されるアルキル基としては、例えばメチル基、

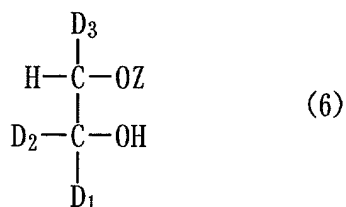
- 10 エチル基、プロピル基等を挙げることができる。また、B<sub>1</sub>で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。

一般式(5)の化合物は、酸の作用でアセタール又はケタールが分解して、β-アルデヒド又はケトンとなり、これからZOHが容易に脱離する。具体例を以下に示す。



20

第3の例としては、一般式(6)で表される有機酸エステルを挙げることができる。



25

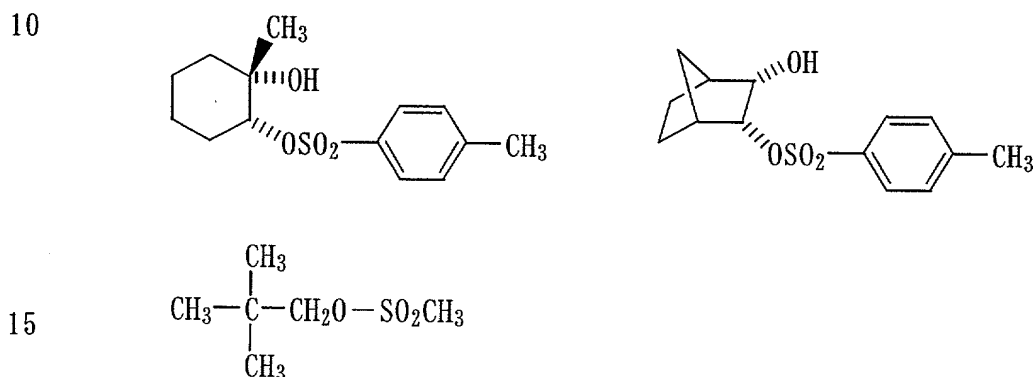
(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、D<sub>1</sub>及びD<sub>3</sub>は炭素原子数1~6のアルキル基又はD<sub>1</sub>とD<sub>3</sub>が結合して脂環状構造を形成するアルキレン若しくは置換アルキレン基を示し、D<sub>2</sub>は水素原子、炭素原子数1~6

のアルキル基又はアリール基を示す。 ) 。

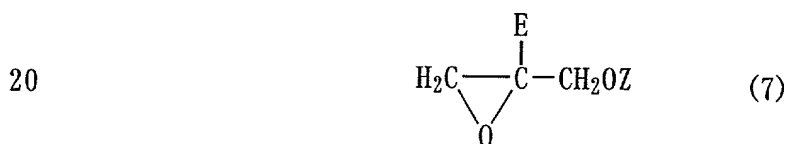
一般式 (6) において、 $D_1$ 、 $D_2$ 及び $D_3$ で示される炭素原子数 1～6 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

$D_1$ と $D_3$ が結合して脂環状構造を形成するアルキレン又は置換アルキレン基としては、例えばヘプチレン基等を挙げることができる。また、 $D_2$ で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。

一般式 (6) の化合物は、酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成し、水素移動をしてから  $ZOH$  を発生するものと推定される。具体例を以下に示す。



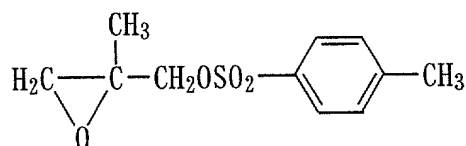
第 4 の例としては、一般式 (7) で表されるエポキシ環を有する有機酸エステルを挙げることができる。



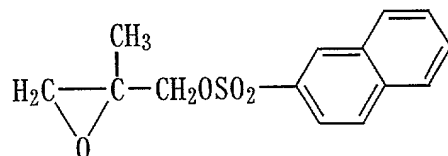
(式中、 $Z$ は $pK_a$ が 3 以下である  $ZOH$  で表される酸の残基を示し、 $E$ は炭素原子数 1～6 のアルキル基又はフェニル基を示す。 ) 。

一般式 (7) において、 $E$ で示される炭素原子数 1～6 のアルキル基としては、  
25 例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

一般式 (7) の化合物に酸が作用するとエポキシ環の開環が起こり、 $\beta$ -炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果として有機酸が発生するものと推定される。具体例を以下に示す。

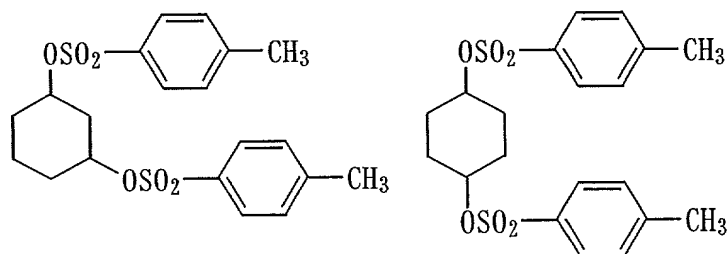


5



その他の有機酸エステル化合物 (c) としては、単官能のものとしてシス-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ピナノールが、多官能のものとして下記化合物等が挙げられる。

10



- 15 有機酸エステル化合物 (c) は、酸が作用しない限り室温で安定に存在する。該化合物が酸触媒の存在下で分解するためには、一定の酸強度が必要となるが、pKa で 3 以下であり、さらに好ましくは 2 以下であることが好ましい。pKa を 3 を越える弱い酸であれば、酸増殖剤の反応を引き起こすことができない。

- 20 光増殖剤 (D) である架橋炭素環化合物 (b) は、架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に前記一般式 (2) で表されるスルホネート基を有する化合物である。

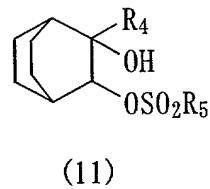
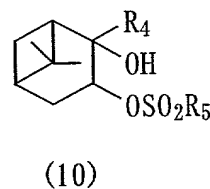
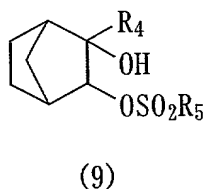
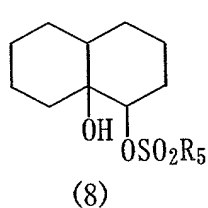
- 25 上記化合物 (b) は、酸触媒反応によって分解して再び酸 ( $\text{R}_5\text{SO}_3\text{H}$ ) を発生する。一回の反応で 1 つの酸が増えて、反応の進行に伴って加速度的に酸が増加する。発生した酸自体が自己分解を誘起するために、ここで発生する酸強度は酸解離定数 pKa として、3 以下、特に 2 以下であることが望ましい。これより弱い酸であれば、自己分解を引き起こすことができない。このような反応によって遊離される酸 ( $\text{R}_5\text{SO}_3\text{H}$ ) として、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、

- ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-ブロモベンゼンスルホン酸、p-ニトロベンゼンスルホン酸、2-チオフェンスルホン酸、
- 5 1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸等をあげることができる。

該化合物 (b) である酸増殖剤は、光酸発生剤から発生する酸の存在下に加熱することにより連鎖的に分解させることができる。

- 該化合物 (b) である酸増殖剤は、架橋炭素環骨格構造を有することを特徴とする。このようなものには、複数の炭素環、通常、2～6個、好ましくは2～3
- 10 個の炭素環を有する架橋炭素環が包含される。また、この架橋炭素環には、置換基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～6、好ましくは1～3の低級アルキル基、又は二重結合等の不飽和結合を有していてもよい。このような架橋炭素環は、その分子内に架橋結合が存在し、分子が剛直化されたものであり、熱安定性の向上した酸増殖剤を与える。

- 15 該化合物 (b) である酸増殖剤の好ましいものとして、下記一般式 (8) ～ (11) で表されるものを挙げるることができる。



20

上記各一般式において、 $R_5$ は前記と同じ意味を示し、 $R_4$ は水素原子、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示す。脂肪族炭化水素基には、鎖状又は環状（架橋環状を含む）のアルキル基又はアルケニル基が包含され、芳香族炭化水素基には、アリール基やアリールアルキル基が包含される。それらの脂肪族炭化水

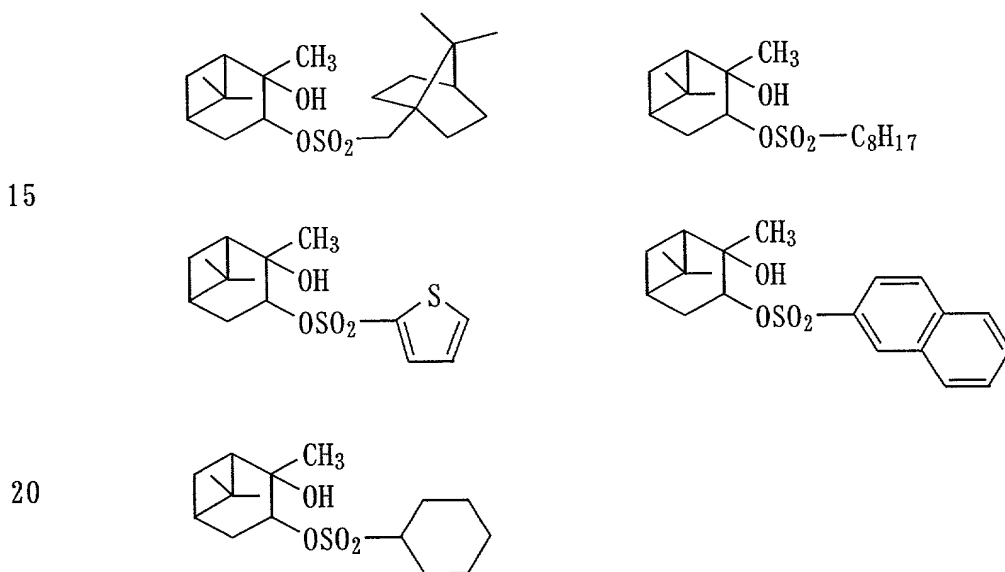
25 素基及び芳香族炭化水素基はハロゲン原子やアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

前記脂肪族炭化水素基の炭素数は1～12、好ましくは1～8である。芳香族炭化水素基は、単環又は多環構造であることができる。 $R_4$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であるのが好ましい。

上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を、アルケニル基としては、例えばプロペニル基等を、アリール基としては、例えばフェニル基等を、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素等を、それぞれ挙げる事ができる。

- 5 一般式(8)のビスクロ化合物(デカリン誘導体)は、その1, 6位に架橋結合を有している。また、一般式(9)及び(11)のビスクロ化合物はその1, 4位に架橋結合を有している。また、一般式(10)のビスクロ化合物はその1, 3位に架橋結合を有している。従って、これらのビスクロ化合物において、そのシクロヘキサン環のコンホメーション変化は高度に抑制され、その環構造は剛直性を示す。

一般式(10)の化合物の具体例を以下に示す。



- 本発明の組成物においては、必要に応じて、その他の公知の樹脂を含有させることができる。具体的には、例えば、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、  
25 アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン系樹脂等を挙げることができる。

また、本発明の組成物においては、必要に応じて、密着促進剤；ハイドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の重合禁止剤；ゴム、ビニル重合体、不飽和基含有ビニル重合



体等の有機樹脂微粒子；着色顔料、体質顔料等の各種顔料；染料；酸化コバルト等の金属酸化物；フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、トリクレジルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の可塑剤；ハジキ防止剤；流動性調整剤等を含有することができる。

- 5 上記密着促進剤は、基材に対する被膜の密着性を向上させるものである。密着促進剤の具体例としては、例えば、テトラゾール、1-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、5-メチルチオテトラゾール、5-クロ
- 10 ロー-1-フェニル-1H-テトラゾール等のテトラゾール類を挙げることができる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を混合することにより、調製することができる。この際、必ずしも、溶媒を使用する必要はない。

- 本発明の有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を、ケト
- 15 ン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類等の各種有機溶剤に、溶解又は分散させることにより、調製できる。有機溶剤系組成物の固形分濃度は、通常、1～50重量％程度とするのが適当である。

- また、本発明の水性ネガ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を、水に
- 20 溶解又は分散させることによって調製できる。この際、水に、水性有機溶剤を併用することもできる。該樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、組成物に含まれる樹脂中のカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸で中和することによって行われる。水性組成物の固形分濃度は、通常、1～50重量％程度とするのが適当である。

25

#### ネガ型感光性ドライフィルム

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性ドライフィルムとして、使用することができる。

本発明のネガ型感光性ドライフィルムは、支持フィルムの表面に、ネガ型感光

性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂層を形成してなるものである。

支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、低密度ポリエチレン等の材質のフィルムを使用できる。また、フィルムは、光照射をフィルムを通してできることから、透明性を有することが好ましい。

- 5 支持フィルムの表面へのネガ型感光性樹脂層の形成は、通常、ネガ型感光性樹脂組成物を、ローラー、ロールコーター、スプレー、グラビア等の塗装法により、フィルム上に塗装し、乾燥を行って、水や有機溶剤を揮発させることにより、行われる。この乾燥の際、必要に応じて、塗布された組成物を加熱しても良い。

支持フィルムの厚さは、通常  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  程度であり、ネガ型感光性樹脂層

- 10 の厚さは、通常  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度である。

ネガ型感光性ドライフィルムは、通常、基材表面に張り付けた後、支持フィルムを剥離することなく光照射し、次いで支持フィルムを剥離するか、又は支持フィルムを剥離後、光照射することにより、使用される。

- 15 ネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性ドライフィルムの用途

本発明のネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性ドライフィルムは、可視光線に対する感光性、貯蔵安定性等に優れており、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材、情報記録材料、レリーフ像作製材料等の幅広い用途に好適に使用できる。

- 20 レジスト材の具体例としては、例えば、フォトレジスト、ソルダーレジスト、メッキレジスト等を挙げることができる。また、刷版材の具体例としては、例えば平板用製版材、凸版用製版材、オフセット印刷用PS板等を挙げることができる。

- 25 パターン形成方法

本発明のネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性ドライフィルムは、ネガ型フォトレジストとして使用して、プリント基板等の基材上にパターン被膜を形成する場合に、好適に使用できる。

ネガ型感光性樹脂組成物を使用する本発明パターン形成方法は、(1) 基材上

に、本発明ネガ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

(2) 該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

- 5 (3) 次いで、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含む。

上記工程(1)は、基材上に、ネガ型感光性樹脂組成物を、塗装、乾燥することによって、ネガ型感光性被膜を形成する工程である。

- 上記基材としては、電気絶縁性のガラス-エポキシ板、ポリエチレンテレフタ  
10 レートフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックフィルムの表面に銅、アルミニウム等の金属箔を接着することによって導電性被膜を形成したもの；銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウム-錫（ITO）に代表される導電性酸化物等の化合物を用いて真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの  
15 ；スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックフィルムの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの；銅板等の金属板等が挙げられる。

- 上記樹脂組成物を基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー塗装、ロールコーター塗装、スピンコーター塗装、カーテンロールコーター塗装、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の方法を挙げることが  
20 できる。

有機溶剤系又は水性のネガ型感光性樹脂組成物を基材上に塗装後、必要に応じてセッティング等を行った後、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことによりネガ型感光性樹脂被膜を形成することができる。

- 形成された感光性樹脂被膜の膜厚は、乾燥膜厚で、約0.5～100μm、特  
25 に約1～50μmの範囲であるのが好ましい。

また、該感光性樹脂被膜には、可視光線で露光し硬化させる前に、予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層は、空気中の酸素を遮断し、露光によって発生したラジカルが酸素により失活するのを防止して、露光時の感光材料の硬化を円滑に進めるために形成されるものである。

このカバーコート層は、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂フィルム（膜厚約1～70  $\mu\text{m}$ ）を該感光性樹脂被膜表面に被せることにより、形成することができる。

- 5 また、カバーコート層は、ポリビニルアルコール；ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物；ポリビニルアルコールー酢酸ビニル共重合体；ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物ー酢酸ビニル共重合体；ポリビニルピロリドン；プルラン等の水溶性多糖類ポリマー；塩基性基、酸性基又は塩基を含有する、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂等の水性樹脂類等を、水に溶解又は分散した
- 10 水性塗布液を、該感光性樹脂被膜表面に、乾燥膜厚約0.5～5  $\mu\text{m}$ となるように、塗装、乾燥することにより形成することができる。このカバーコート層は、感光性樹脂被膜表面を露光した後、現像処理される前に取り除くことが好ましい。このカバーコート層は、例えば水性塗布液中の樹脂を溶解又は分散する水、酸性水溶液、塩基性水溶液等の水性溶媒により取り除くことができる。
- 15 工程（2）は、工程（1）で形成された樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程である。上記照射により、ネガ型感光性樹脂被膜を硬化せしめ、後の工程（3）により、所望のレジストパターン被膜を得ることができる。

- 露光に使用できる光源としては、従来から使用されているもの、例えば超高压、
- 20 高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。レーザー光源としては、アルゴンレーザー（発振線488 nm）、又はYAGレーザーの第二高調波（532 nm）が、
  - 25 高出力で安定であるので、好ましい。

工程（3）は、工程（2）におけるネガ型感光性樹脂被膜の非照射部を、現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程である。

上記現像処理は、液状現像処理により、好適に行うことができる。液状現像処理は、例えば、現像液を約10～80℃、好ましくは約15～50℃の液温度で

約1分間～60分間、好ましくは約2分間～30分間吹き付けや浸漬して行われ、これにより被膜形成用樹脂層にパターンを形成させることができる。

- 該液状現像処理は、例えば、被膜形成用樹脂中に酸性基を含有させた場合にはアルカリ性現像液が使用でき、被膜形成用樹脂中に塩基性基を含有させた場合には酸性現像液が使用でき、樹脂中に親水性基を含有させた場合には水現像液が使用でき、又被膜形成用樹脂が有機溶剤に溶解又は分散するものは有機溶剤現像液を使用することができる。

- アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。

- 酸性現像液としては、例えば、ギ酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の水性液が挙げられる。

これらの現像液の酸性又はアルカリ性物質の濃度は、通常、約0.05～10重量%の範囲が好ましい。

- 有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ピリジン、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

かくして、工程（１）、（２）及び（３）により、所望のレジストパターン被膜が形成される。

ネガ型感光性ドライフィルムを使用する本発明パターン形成方法は、（１'）  
基材上に、本発明のネガ型感光性ドライフィルムを、該フィルムの感光性樹脂層  
5 が接するように張り付けることによって、ネガ型感光性樹脂被膜を形成し、必要  
に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する工程、

（２）該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介し  
て又は介さず直接に、照射する工程、

（３'）次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれ  
10 を剥離した後、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジ  
ストパターン被膜を形成する工程を含む。

上記工程（１'）は、基材上に、ネガ型感光性ドライフィルムを、支持フィル  
ム上の感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ネガ型感光性樹脂  
被膜を形成する工程である。

15 基材は、前記の通りである。支持フィルムは、剥離してもしなくても良い。ま  
た、ドライフィルムを使用しているので、乾燥する必要はない。

工程（２）は、前記の通りである。

工程（３'）は、工程（１'）において該ドライフィルムの支持フィルムを剥  
離していない場合に、これを剥離する以外は、前記工程（３）と同じである。

20 かくして、工程（１'）、（２）及び（３'）により、所望のレジストパター  
ン被膜が形成される。

本発明方法により形成されるパターン被膜は、非常に細密なパターンであり、  
コントラストも優れている。

本発明のパターン形成方法は、上記各工程を含むものであれば、種々の用途に  
25 合わせて適宜変更して、適用することができる。

上記用途としては、産業分野別には、例えば、電気部品、照明、電気素子、半  
導体、印刷回路、電子通信、電力等の電気系分野；計測、光学、表示、音響、制  
御、自動販売、信号、情報記録等の物理系分野；無機化学、有機化学、高分子化  
学、冶金、繊維等の化学・冶金・繊維系分野；分離・混合、金属加工、塑性加工、

印刷、容器、包装等の処理・輸送系分野；農水産、食品、発酵、家庭用品、健康・娯楽等の生活用品系分野；機械工学系分野等が挙げられる。

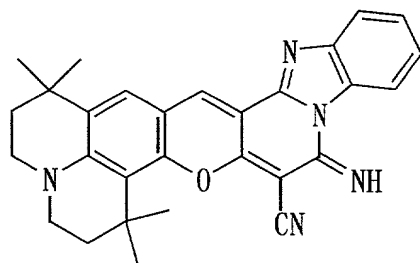
- 上記電気系分野における具体例としては、例えば、ブラックマトリックス絶縁被膜形成方法、ビルドアップ法による絶縁被膜形成方法、溶剤レジスト絶縁被膜形成方法、表示パネルの隔壁形成方法、表示パネルのブラックベルト形成方法、カラーフィルターの着色絶縁被膜形成方法、表示パネル蛍光体、ホログラムパターン、CDマスタリング、コイル等が挙げられる。物理系分野における具体例としては、例えば、光ファイバー加工、フロッピーディスク、磁気テープ、磁気カード、光学部品、電波吸収体等を挙げることができる。化学・冶金・繊維系分野における具体例としては、例えば、ガラス、セメント、セラミック等の無機絶縁体等が挙げられる。処理・輸送系分野における具体例としては、例えば、印刷物、印刷原版、回折格子、マーキング、バーコード、マスク、フィルター、食刻、デフロスター、セメント加工、石材加工、繊維加工、プラスチック加工、ラベル等が挙げられる。生活用品系分野における具体例としては、例えば、担体、化粧品、発酵工業等が挙げられる。また、機械工学系分野における具体例としては、例えばマイクロマシーン部品等が挙げられる。

### 発明を実施するための最良の形態

- 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。各例における部及び％は、いずれも重量基準である。

#### 実施例 1

- 分子量約 8,000 のブチル化メラミン樹脂（キシロール／ブタノール（50／50 重量比）の 60％溶液）167 部、サイラキュア UVI-6990（商品名、米国ユニオンカーバイド社製、光酸発生剤）1 部、シス-3-（p-トルエンスルホニルオキシ）-2-ピナノール 1 部及び下記ベンゾピラン環縮合化合物 1 部を混合して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物（I）を得た。



5

この組成物 (I) を、エポキシプライマーを施したアルミニウム板の上に、ロールコーターにより、乾燥膜厚が  $20 \mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成した。この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長  $480 \text{ nm}$  以上とした可視光線を、 $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  照射し、

10 その後  $110^\circ\text{C}$  で  $15$  分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度は H であり、この被膜の耐溶剤性は良好であった。

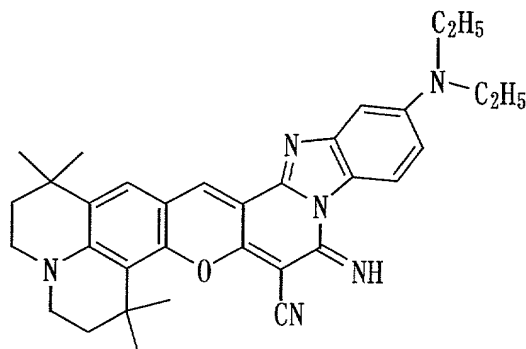
また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後  $110^\circ\text{C}$  で  $15$  分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、メタノールで現像処理して、除去

15 することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

#### 実施例 2

ニカラック MS-25 (商品名、三和ケミカル社製、不揮発分  $70\%$  のメラミン樹脂)  $100$  部、CI-2855 (商品名、日本曹達社製、光酸発生剤)  $2$  部、シス-1-フェニル-2-p-トルエンスルホニルオキシ-1-シクロヘキサノール  $1$  部、下記ベンゾピラン環縮合化合物  $1$  部及び二酸化チタン  $20$  部を混合分散して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物 (II) を得た。

20



25

この組成物 (II) を、表面処理を施した鋼板の上に、ロールコーターにより、乾燥膜厚が  $10 \mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成

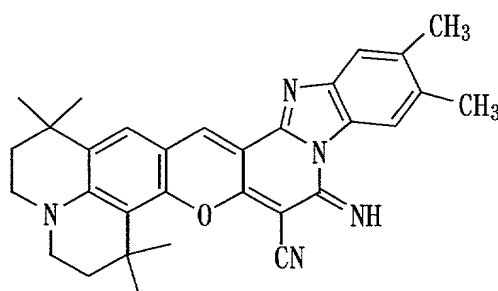


した。この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長480nm以上とした可視光線を、400mJ/cm<sup>2</sup>照射し、その後120℃で10分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度はFであった。

また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後120℃で10分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、メタノールで現像処理して、除去することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

### 実施例3

フタルキッド235-50（商品名、日立化成社製、不揮発分50%、油長35のアルキド樹脂）140部、分子量約5,000のブチル化メラミン樹脂（不揮発分55%）55部に、DAICAT-11（商品名、ダイセル化学工業社製、光酸発生剤）1部、1,4-ジ-*p*-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1部、下記ベンゾピラン環縮合化合物1部及び炭酸カルシウム10部を混合して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物（III）を得た。



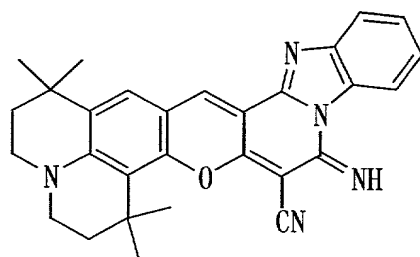
この組成物（III）を、プライマー処理したアルミニウム板上に、乾燥膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装し、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成した。この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長480nm以上とした可視光線を、600mJ/cm<sup>2</sup>照射し、その後110℃で20分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度はHであった。

また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後110℃で20分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、メタノールで現像処理して、除去することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

### 実施例4

アクリル樹脂ワニス（不揮発分60%、スチレン／*n*-ブチルメタアクリレート／*n*-ブチルアクリレート／ヒドロキシブチルアクリレートの共重合体、水酸基価100mgKOH/g、分子量8,000）117部、メラミン樹脂ワニス（不揮発分55%、分子量8,000）55部、DAICAT-11（商品名、ダイセル化学工業社製、光酸発生剤）1.5部、1,3-ジ-*p*-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1.5部及び下記ベンゾピラン環縮合化合物1部を混合して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物（IV）を得た。

10



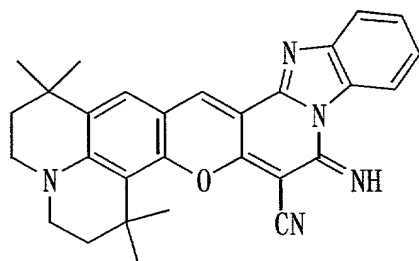
この組成物（IV）を、ガラス板の上に、ロールコーターにより、乾燥膜厚が5  $\mu$ mとなるように塗布、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成した。この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長480nm以上とした可視光線を、200mJ/cm<sup>2</sup>照射し、その後100℃で15分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度はHであった。

また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後100℃で15分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、メタノールで現像処理して、除去することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

#### 実施例5

アクリル樹脂ワニス（不揮発分55%、スチレン／メチルメタアクリレート／*n*-ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルアクリレート／アクリル酸の共重合体、水酸基価85mgKOH/g、酸価40mgKOH/g、分子量10,000）127部、ニカラックMS-35（商品名、三和ケミカル社製、不揮発分35%のメラミン樹脂）86部、CI-2855（商品名、日本曹達社製、光酸発生剤）0.5部、1,4-ジ-*p*-トルエンスルホニルオキシシクロヘキサン1部及び下記ベンゾピラン環縮合化合物1部を混合溶解して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物

(V) を得た。



この組成物 (V) を、ポリカーボネート板の上に、乾燥膜厚が  $20 \mu\text{m}$  となるようにスプレー塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成した。この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長  $480 \text{ nm}$  以上とした可視光線を、 $400 \text{ mJ/cm}^2$  照射し、その後  $100^\circ\text{C}$  で  $15$  分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度は H であった。

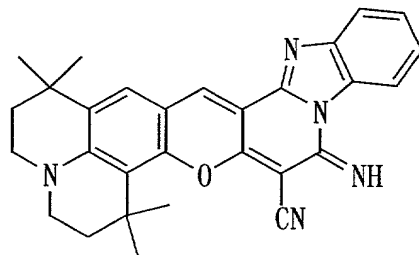
また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後  $100^\circ\text{C}$  で  $15$  分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、 $1.5\%$  炭酸ナトリウム水溶液で現像処理して、除去することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

#### 実施例 6

水溶性アクリル樹脂（エマルジョンタイプ、不揮発分  $50\%$ 、水酸基価  $60 \text{ mgKOH/g}$ 、酸価  $45 \text{ mgKOH/g}$ 、分子量  $20,000$ ） $150$  部、サイメル  $303$

（商品名、三井サイテック社製、水溶性メラミン樹脂） $25$  部、CI- $2758$

（商品名、日本曹達社製、光酸発生剤） $1$  部、 $1,4$ -ジ- $p$ -トルエンスルホンニルオキシシクロヘキサン  $0.5$  部及び下記ベンゾピラン環縮合化合物  $1$  部を混合して、有機溶剤系ネガ型感光性樹脂組成物 (VI) を得た。



この組成物 (VI) を、表面処理した鋼板の上に、ロールコーターにより、乾燥膜厚が  $20 \mu\text{m}$  となるように塗布、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成した。

この樹脂被膜上に、メタルハライドランプにフィルターを掛けて、波長480 nm以上とした可視光線を、600 mJ/cm<sup>2</sup>照射し、その後120℃で15分間加熱を行って、被膜を硬化させた。この硬化被膜の鉛筆硬度は2Hであり、この被膜の耐薬品性は良好であった。

- 5 また、上記ネガ型感光性樹脂被膜上に、パターンマスクを介して、上記可視光線を、上記と同量照射し、その後120℃で15分間加熱を行って、照射部の被膜を硬化させた。次いで、非照射部の被膜を、1.5%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理して、除去することにより、良好な被膜パターンを形成できた。

10

15

20

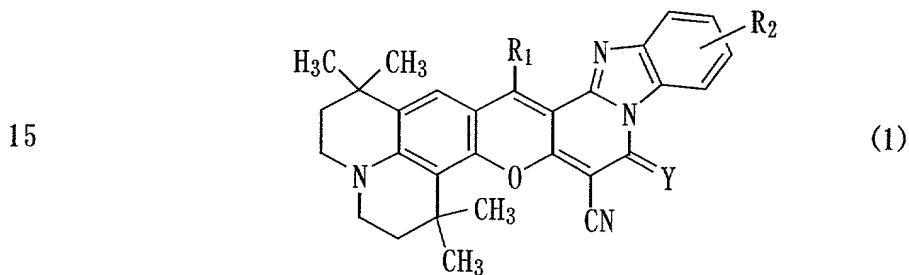
25

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、  
 (B) 光酸発生剤及び  
 5 (C) 波長480 nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮  
 合化合物である光増感剤  
 を含有するネガ型感光性樹脂組成物。

2. 光酸発生剤 (B) の使用割合が、上記樹脂 (A) 100 重量部に対して、約  
 10 0.01～10 重量部である請求項1に記載の組成物。

3. 光増感剤 (C) が、一般式 (1)



- (式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシ基又はカルボン酸エステル基を、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、アル  
 20 コキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン原子を、  
 $Y$ はNH又はOを、それぞれ示す。)で表されるベンゾピラン環縮合化合物であ  
 る請求項1に記載の組成物。

4. 光増感剤 (C) の使用割合が、上記樹脂 (A) 及び光酸発生剤 (B) の合計  
 25 量100重量部に対して、約0.1～10重量部である請求項1に記載の組成物。

5. (D) 有機酸エステル (a) 及び／又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素  
 環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の  
 炭素原子に一般式 (2)



(式中、 $\text{R}_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。)で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物(b)である光酸増殖剤を、更に含有する請求項1に記載の組成物。

5

6. 有機溶剤系樹脂組成物である請求項1に記載の組成物。

7. 水性樹脂組成物である請求項1に記載の組成物。

10 8. 支持フィルムの表面に、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂層を形成してなるネガ型感光性ドライフィルム。

9. (1) 基材上に、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ネガ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

15 (2) 該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(3) 次いで、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

20 10. (1') 基材上に、請求項8に記載のネガ型感光性ドライフィルムを、該フィルムの感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ネガ型感光性樹脂被膜を形成し、必要に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する工程、

25 (2) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(3') 次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれを剥離した後、非照射部のネガ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

## 要 約 書

本発明は、（A）光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂、  
（B）光酸発生剤及び（C）波長480 nm以上の可視光に対して光増感能を有  
5 するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤を含有するネガ型感光性樹脂組成  
物、  
支持フィルム表面に該感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して感光性樹脂層を形成し  
てなるネガ型感光性ドライフィルム及び  
該樹脂組成物又はドライフィルムを用いたパターン形成方法を提供するものであ  
10 る。

15

20

25